

JP08092454

Publication Title:

JP08092454

Abstract:

Abstract not available for JP08092454 Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

Courtesy of <http://v3.espacenet.com>

(51) Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 33/04	L H U			
C 0 8 J 3/12	C E Y Z			
C 0 8 K 5/00				
7/16				
C 0 8 L 33/24	L H V			

審査請求 未請求 請求項の数 8 F D (全 7 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号	特願平6-257396	(71) 出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22) 出願日	平成 6 年 (1994) 9 月 26 日	(72) 発明者	佐藤 正明 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内
		(72) 発明者	荒木 俊子 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 親水性高分子粉末組成物

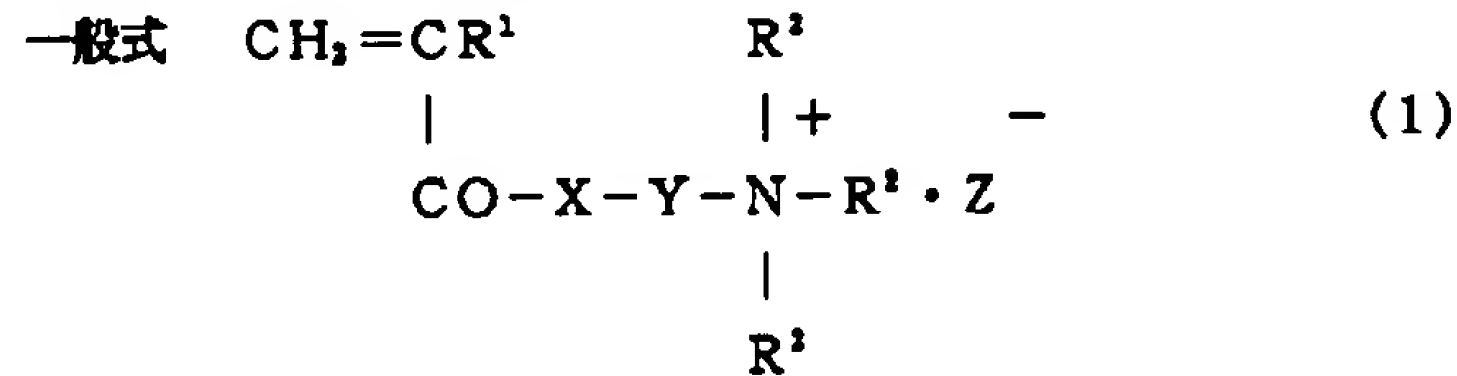
(57) 【要約】

【目的】 親水性高分子の保存中あるいは使用時の吸湿ブロッキング性を、発塵を招くことなく防止する。

【構成】 カチオン性水溶性高分子などの親水性高分子の粒径100μm～2mmの粉末100重量部を、脂肪酸石鹸粉末0.05～5重量部およびシリコンオイル0.0002～5重量部により処理する。脂肪酸石鹸粉末とシリコンオイルの重量比は50：1～1：1である。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 親水性高分子(a)の粒径100 μ m～2mmの粉末100重量部を、水に難溶または実質的に不溶性であり、粒径10～200 μ mであり、含水率が15重量%未満の粉末状物質(b)0.05～5重量部および100℃以上の沸点を有し50℃で液状の物質(c)0.0002～5重量部により処理してなり、(b)と(c)の重量比が50:1～1:1であること*



【式中、R¹は、HまたはCH₃；R²は、H、CH₃、C₂H₅またはベンジル基であり、3個のR²はそれぞれ異なってもよく；Xは、OまたはNH；Yは、CH₂CH₂、CH₂CH₂CH₂またはCH₂CH(OH)CH₂；ZはCl、Br、I、1/2SO₄またはCH₃SO₄である。】

【請求項4】 (b)が無機化合物の粉末または長鎖アルキル基を有する有機化合物の粉末である請求項1～3の何れか記載の組成物。

【請求項5】 (c)が界面活性剤、有機溶剤またはシリコン系化合物である請求項1～4の何れか記載の組成物。

【請求項6】 (c)がシリコンオイルである請求項1～4の何れか記載の組成物。

【請求項7】 (a)粉末に(b)を配合し、次いで(c)を配合し、処理してなる請求項1～6の何れか記載の組成物。

【請求項8】 (b)を配合する前の(a)粉末が、界面活性剤(d)で前処理されている請求項7記載の組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は親水性高分子粉末組成物に関する。さらに詳しくは、保存中あるいは使用時の吸湿ブロッキング防止効果の優れた親水性高分子粉末組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】従来、親水性高分子の保存中あるいは使用時の吸湿ブロッキング防止のため、親水性高分子にシリカ微粉末を配合したものが知られており、この改良品として親水性高分子に疎水性シリカ微粉末を配合するかまたはこれらとバインダー成分とを配合したもの(特開昭63-260928)が提案されている。

【0003】

*を特徴とする親水性高分子粉末組成物。

【請求項2】 (a)が水溶性高分子または水不溶性吸水性高分子である請求項1記載の組成物。

【請求項3】 (a)が下記一般式(1)で示される1種以上のモノマーまたはこれを40モル%以上含有する重合性モノマー混合物を重合して得られ、かつその[η](1N NaNO₃中、25℃で測定)が2以上のカチオン性水溶性高分子である請求項1記載の組成物。

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来の技術では保存中あるいは使用時のブロッキング防止効果が充分とは言えず、また、親水性高分子の使用時に、添加された疎水性シリカ等の微粉末が舞い上がって作業環境を悪化させる問題があった。

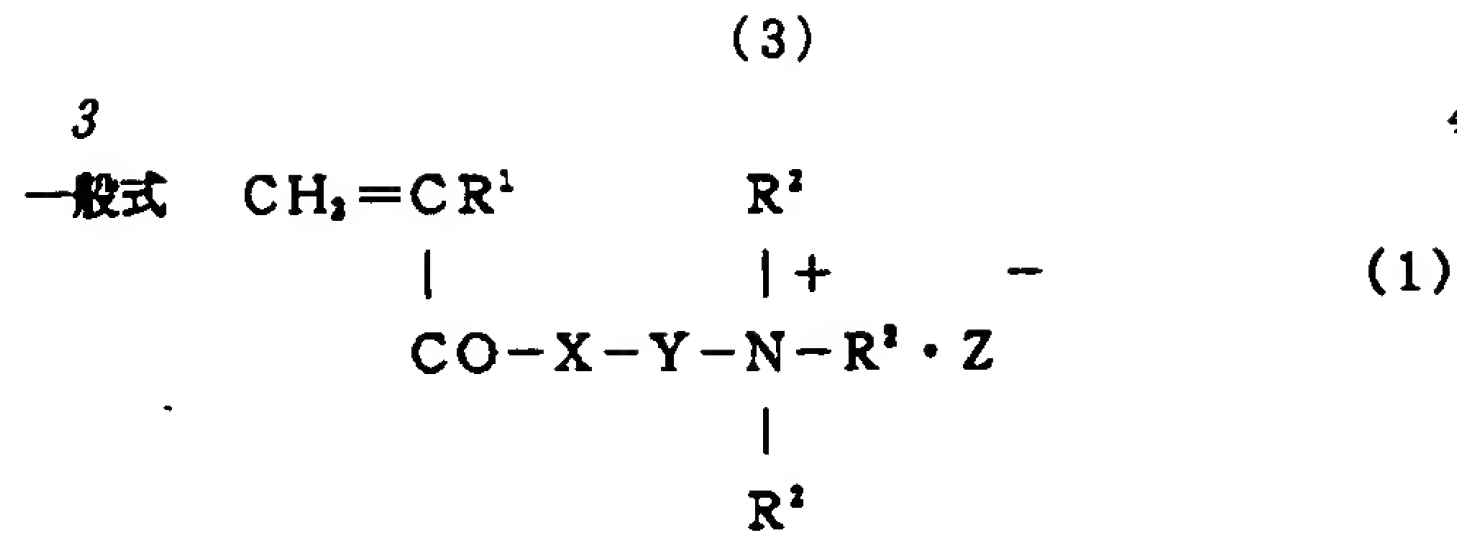
【0004】

【課題を解決するための手段】本発明者等は親水性高分子の保存中あるいは使用時の吸湿ブロッキング性を、発塵を招くことなく防止する技術について鋭意検討した結果、この効果の優れた親水性高分子粉末組成物を見いだし本発明に到達した。

【0005】すなわち本発明は、親水性高分子(a)の粒径100 μ m～2mmの粉末100重量部を、水に難溶または実質的に不溶性であり、粒径10～200 μ mであり、含水率が15重量%未満の粉末状物質(b)0.05～5重量部および100℃以上の沸点を有し50℃で液状の物質(c)0.0002～5重量部により処理してなり、(b)と(c)の比率が50:1～1:1であることを特徴とする親水性高分子粉末組成物である。

【0006】本発明において、親水性高分子(a)としては、水不溶性吸水性高分子、水溶性高分子などが挙げられ、水不溶性吸水性高分子としては架橋ポリアクリル酸、アクリル酸グラフトデンプンなどが挙げられる。水溶性高分子としては、ポリアクリルアミド、ポリアクリル酸ソーダ、アクリルアミド-アクリル酸ソーダ共重合物、ポリビニルイミダゾリン、ポリビニルアミン、ポリジアリルメチルアンモニウムクロライド、下記一般式(1)で示される1種以上のモノマーまたはこれを40モル%以上含有する重合性モノマー混合物を重合して得られ、かつその[η](1N NaNO₃中、25℃で測定、以下同様)が2以上であるカチオン性水溶性高分子などが挙げられる。

【0007】



〔式中、 R^1 は、 H または CH_3 ； R^2 は、 H 、 CH_3 、 C_2H_5 またはベンジル基であり、3個の R^2 はそれぞれ異なっているとしてもよく； X は、 O または NH ； Y は、 CH_2 、 $\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2$ または $\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2$ ； Z は Cl 、 Br 、 I 、 $1/2\text{SO}_4$ または CH_3SO_4 である。〕

【0008】一般式(1)で示されるモノマーの具体例としては以下のものが挙げられる。

①アクリロイルオキシ(ヒドロキシ)アルキル4級アンモニウム塩：アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシエチルジメチルベンジルアンモニウムクロライド、アクリロイルオキシ-2-ヒドロキシプロピルトリメチルアンモニウムブロマイドなど

②アクリロイルオキシ(ヒドロキシ)アルキル3級アミン塩：アクリロイルオキシエチルジメチルアミン酢酸塩、アクリロイルオキシプロピルジメチルアミン塩酸塩など

③アクリロイルアミノ(ヒドロキシ)アルキル4級アンモニウム塩：アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムクロライド、アクリロイルアミノプロピルトリメチルアンモニウムメチルサルフェートなど

④アクリロイルアミノ(ヒドロキシ)アルキル3級アミン塩：アクリロイルアミノエチルジメチルアミン塩酸塩など

実用面および効果面から、好ましくはアクリロイルオキシ(ヒドロキシ)アルキル4級アンモニウム塩およびアクリロイルアミノ(ヒドロキシ)アルキル4級アンモニウム塩であり、さらに好ましくは同じ理由でアクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライドである。

【0009】一般式(1)のモノマーと他のモノマーとを共重合する場合、他のモノマーとしては公知のものが使用できるが、例えば、アクリルアミド、ビニルピロリドン、アクリル酸、アクリル酸ソーダ、アクリル酸カルシウム、マレイン酸、マレイン酸ソーダ、アクリロイルアミノ-2-メチルプロピルスルホン酸ソーダ、アクリロイルアミノ-2-メチルプロピルスルホン酸亜鉛等の水溶性モノマー、アクリル酸メチル、アクリロニトリル、スチレン等の油溶性モノマー等が挙げられる。この他のモノマーのうち実用面および効果面から好ましいものは水溶性モノマーであり、同じ理由でさらに好ましいものはアクリルアミドである。一般式(1)のモノマーは他のモノマーとの合計モル数に対して40モル%以上である。好ましくは50モル%以上である。

くは60～97モル%である。40モル%を下回ると本発明の効果が小さくなる傾向にあり、50モル%以上、さらには60～97モル%で効果が最も高い。

【0010】この一般式(1)のモノマーおよび必要により他のモノマーを用いた水溶性高分子は、公知の方法、たとえば水溶液重合、水と有機溶剤を用いた乳化重合、懸濁重合などにより製造できる。水溶液重合の場合、モノマー濃度が通常10～80重量%となるようにモノマー水溶液として系内を不活性ガスで置換した後、公知の重合触媒(過硫酸塩たとえば過硫酸アンモニウムおよび過硫酸カリウム；有機過酸化物たとえばベンゾイルパーオキシド；アゾ系化合物たとえば2,2'-アゾビス(アミジノプロパン)ハイドロクロライドおよびアゾビスシアノバレリン酸；およびレドックス触媒(過酸化水素、過硫酸カリウムなど)と還元剤(重亜硫酸ソーダ、硫酸第一鉄など)との組合せ)を加えて20～100℃程度で数時間重合を行う。また、光増感剤を加えた後、紫外線等を照射してもよい。粉末化を行うには、このようにして得られた重合物を適宜細断して熱風乾燥、溶剤沈澱・乾燥し、粉碎すればよい。

【0011】これら親水性高分子(a)として例示したものの中では、実用面および効果面から水溶性高分子が好ましい。同じ理由で、本発明は水溶性高分子の中でも、一般式(1)で示される1種以上のモノマーまたはこれを40モル%以上含有する重合性モノマー混合物を重合して得られ、かつその $[\eta]$ が2以上、更には5以上のカチオン性水溶性高分子に最も有効であり、特に好ましい。

【0012】本発明における親水性高分子(a)の粉末の粒径は通常100 μm ～2mm、好ましくは、300 μm ～1mmである。粒径がこの範囲外では本発明の効果が小さくなる場合がある。

【0013】本発明において、水に難溶または実質的に不溶性であり、粒径10～200 μm であり、含水率が15重量%未満の粉末状物質(b)としては、この範囲の公知の粉末状物質が使用できるが、(b)の具体例としては以下のものが挙げられる。

①無機粉末：酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化アルミニウム、炭酸カルシウム、ほう砂など

②長鎖アルキル基をもつ有機粉末：ステアリン酸、ベヘニン酸、ステアリン酸ソーダ、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸亜鉛、オレイン酸アルミニウム、ラウリルアミン、ラウリルアミン塩酸塩、ステアリルアミド、エチレンジアミンビスステアリルアミド、トリエチ

チルアンモニウムクロライドなど

③長鎖アルキル基をもたない有機粉末：ジシアンジアミド、ポリエチレンワックス、ポリプロピレンワックス、酸化ポリエチレンワックス、プロピルセルロースなど

【0014】これらの中で、効果面から好ましいものは①および②、特に②の長鎖アルキル基をもつ有機粉末である。(b)の粒径は通常10~200 μ m、好ましくは30~150 μ mであり、この範囲をはずれると効果が小さくなる。

【0015】本発明において100℃以上の沸点を有し50℃で液状の物質(c)としては、この範囲の公知のものが使用できるが、具体例としては以下のものが挙げられる。

①界面活性剤：ポリオキシエチレンノニルフェニルエーテル、ポリオキシエチレンオレイルエーテル、ソルピタンジラウレート、ポリオキシエチレンソルピタンラウレート、N,Nジヒドロキシエチルラウリルアミド、N,Nポリオキシエチレンステアリルアミド、ポリエチレングリコール(重合度20)、ポリオキシエチレンプロピレンブロック付加物など

②有機溶剤：鉱物油、流動パラフィン、グリセリン、ジエチレングリコール、DMSOなど

③シリコン系化合物：シリコンオイル、シリコンオイルエマルジョンなど

(c)は通常50℃で液状であるが、実使用の便宜から好ましくは常温で液状である。さらに効果面を加味すると、好ましくはシリコン系化合物でありシリコンオイルが最も好ましい。

【0016】使用する(b)と(c)の重量比は通常50:1~1:1、好ましくは20:1~2:1である。比率がこの範囲をはずれると効果が小さくなる場合がある。また、親水性高分子(a)100重量部に対する(b)の量は、通常0.05~5重量部、好ましくは0.1~2重量部である。同様に(c)の量は、0.0002~5重量部、好ましくは0.01~1重量部、さらに好ましくは0.05~0.8重量部である。

(b)、(c)の量が通常の範囲をはずれると効果が小さくなる場合がある。

【0017】(b)および(c)で(a)の粉末を処理する方法としては、例えば、(b)および(c)を、①(a)を重合する前のモノマー中に添加する方法、②(a)を粉末化する前の重合ゲルに添加する方法、③(a)の粉末に添加する方法などが挙げられる。これらの中で好ましいものは効果の面から③の方法である。

【0018】また、(b)と(c)との添加の順序は限定なく、例えば、

①先に(b)で(a)の粉末を処理した後に(c)で処理する方法、

②先に(c)で(a)の粉末を処理した後に(b)で処理する方法、

理する方法、

③(b)と(c)とで同時に(a)の粉末を処理する方法

などが挙げられる。これらの中で好ましいものは効果の面から①の方法である。

【0019】即ち、先に(b)で(a)の粉末を処理した後に(c)で処理する方法が特に好ましいが、さらにその中でも、(a)の粉末を(b)で処理する前に、

(a)の粉末を界面活性剤(d)で前処理しておくことが好ましい。この場合の界面活性剤(d)としては特に限定はないが、例えば、ラウリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジスレアリルジメチルアンモニウムクロライド、ラウリルアミン塩酸塩などのカチオン性界面活性剤、および(c)として例示した界面活性剤があげられる。

【0020】また、(b)と(c)で(a)の粉末を処理する際、あるいは処理した前後に、さらに他の粉末状の水溶性ないし親水性添加剤を配合することができる。他の粉末状の水溶性ないし親水性添加剤の具体例としては、例えば硫酸ソーダ、塩化ナトリウムなどの中性無機塩；塩化カルシウム、塩化アンモニウムなどの酸性無機塩；炭酸ソーダ、重炭酸ソーダなどの塩基性無機塩；尿素、スルファミン酸グアニジンなどの中性有機物；スルファミン酸、りんご酸などの固体有機酸、N,Nジメチルアミノ安息香酸などの固体有機塩基などの粉末が挙げられる。これらのうち好ましいものは実用面から固体有機酸の粉末である。この添加剤を用いる場合の添加量は必要に応じて決められるが、一般には10重量%以下、好ましくは5重量%以下である。

【0021】(b)の含水率は、(b)、(c)で処理する前後のいずれの段階でも通常15重量%未満、好ましくは12重量%未満、特に8重量%未満である。含水率が15%以上では効果が不十分になる場合がある。

【0022】

【実施例】以下、実施例および比較例により本発明をさらに説明するが、本発明はこれに限定されるものではない。

【0023】実施例1~6

アクリロイルオキシエチルトリメチルアンモニウムクロライド0.8モル、アクリルアミド0.2モルの共重合物($[\eta]$ 6.1)の粉末(平均粒系0.9 μ m、含水率7.5重量%)に、表1の(A)に示す化合物(平均粒系50~70 μ m)を添加してブレンドし、さらにシリコンオイルを添加(0.2重量%/共重合物)してブレンドした。結果は表2に示す。

【0024】実施例7

ステアリン酸ソーダとシリコンオイルの添加順序を逆にした以外は実施例1と同様に処理した。結果は表2に示す。

ステアリン酸ソーダとシリコンオイルを同時に添加した
以外は実施例1と同様に処理した。結果は表2に示す。

【0026】比較例1～7

表1 (A) に示す化合物を使用しないか、またはこれに*

*替えて、表1 (B) に示す化合物を使用した以外は実施
例1と同様に処理した。結果は表2に併記した。

【0027】

【表1】

化合物			添加量 * 1

(A)	1	ステアリン酸ソーダ	0. 2
実	2	同上	0. 5
施	3	同上	1. 0
例	4	同上	3. 0
	5	ステアリン酸カルシウム	0. 5
	6	ステアリン酸マグネシウム	0. 5

(B)	1	アエロジル	0. 5
比	2	ボパール	0. 5
較	3	デンプン	0. 5
例	4	尿素	0. 5
	5	塩化カルシウム	0. 5
	6	酢酸ソーダ	0. 5
	7	ソルビタン	0. 5
	8	— (使用せず)	0

*1 重量%/共重合物。以下同じ。

【0028】

※ ※【表2】

		ブロッキング性 * 1	発塵度 * 2
		(%)	(c p m)

(A)	1	10	<10
実	2	5	<10
施	3	3	20
例	4	<1	50
	5	2	<10
	6	3	<10
	7	20	100
	8	15	85

(B)	1	30	1500
比	2	90	560
較	3	90	720
例	4	100	80
	5	100	<10
	6	100	110
	7	100	100
	8	100	<10

*1 サンプルを一辺10cmの離型紙製のトレイに約 吸湿させ、ブロッキングした割合をチェックした。以下
3mm厚にしきつめ、相対湿度70%の条件下で5時間放置し、P値を測定した。

*2 サンプル100gをシリンダー中に30cmの高さから一気に落とし入れて、発塵度(cpm:カウント/分)をチェックした。以下同じ。

【0029】実施例9~12

実施例1と同じ共重合体に、粒径の異なるステアリン酸カルシウム粉末を添加してブレンドし(添加量0.5重量%/共重合体)、さらにシリコンオイルを添加してブ

*レンドした。結果は表3に示す。

【0030】比較例9、10

粒径が本発明外のステアリン酸カルシウム粉末使用した以外は実施例9と同様に実験した。結果は表3に併記した。

【0031】

【表3】

		平均粒径	ブロッキ	発塵度	
			ング性(%)	(cpm)	
実施例	9	20	13	<10	
	10	60	5	<10	
	11	100	8	<10	
	12	160	10	<10	
比較例	9	2	70	350	
	10	800	100	<10	

【0032】実施例13~16

実施例1と同じ共重合体に、ジラウリルアミン(平均粒系74ミクロン)を添加してブレンドし(添加量0.5重量%/共重合体)、さらに表4に示す化合物を添加してブレンドした。結果は表5に示す。

【0033】比較例11

表4に示す化合物を添加しなかった点以外は実施例13と同様に処理した。結果は表5に併記した。

【0034】実施例13、14

※20※アクリル酸グラフト架橋デンプン(平均粒系0.7ミリ、含水率8.7%)およびカルボキシメチルセルロース(平均粒系0.4ミリ、含水率8.9%)を、実施例1と同様に処理した。結果は表5に示す。

【0035】比較例10、11

実施例13、14で本発明の処理をしない場合の結果を、表5に示す。

【0036】

【表4】

	化合物	添加量	ブロッキ	発塵度	
			ング性(%)	(cpm)	
(A)	13 シリコンオイル	0.05	24	100	
実	14 同上	0.2	8	25	
施	15 同上	0.5	5	<10	
例	16 N, Nジヒドキシエチルラウリルアミド	0.2	30	75	
比較例	11 - (使用せず)	0	80	950	

【0037】

【表5】

11

12

		ブロッキング性 (%)		発塵度 (c p m)	

実施例	13	55		40	
	14	50		60	

比較例	10	100		100	
	11	>90		350	

【0038】
【発明の効果】本発明の組成物は、親水性高分子の粒子からなるものであるが、従来問題であった親水性高分子の保存、使用時の吸湿ブロッキングを効果的に防止するものである。しかも、粉末流動性低下、発塵といった不都合もない。上記効果を奏することから、本発明の組成物は、保存あるいは使用時のハンドリング性が向上した親水性高分子の粒子からなる組成物として極めて有用である。

フロントページの続き

(51)Int.Cl. ⁶	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
// C 0 8 F 20/10	MMR			
20/34	MMR	8619-4 J		